

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-248018

(P2000-248018A)

(43)公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51)Int.Cl.
C 08 F 8/20
12/16

識別記号

F I
C 08 F 8/20
12/16

5-71-1 (参考)
4 J 100

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 回)

(21)出願番号 特願平11-52358
(22)出願日 平成11年3月1日 (1999.3.1)

(71)出願人 000215888
帝人化成株式会社
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
(72)発明者 柳田 高恒
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内
(72)発明者 竹谷 登
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内
(74)代理人 100077263
弁理士 前田 純博
Pターム(参考) 4J100 ABGSP CA01 HA23 HB05
HB24 HD16 HE14

(54)【発明の名稱】臭素化ポリステレンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 色相が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを、ゲル化せずに生産性良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が10,000～30,000、且つ分子量分布が1.0～3.0のポリスチレンをハロゲン系有機溶媒に11～30重量%の濃度で溶解した溶液と、該ポリスチレンのスチレン骨格単位1モルに対して2.0～4.5モルの臭素または臭素化塩素とをルイス酸触媒の存在下混合し、臭素化反応を行うことを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法。

(2)

特開2000-248018

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が10,000~30,000、且つ分子量分布が1.0~3.0のポリスチレンをハロゲン系有機溶媒に11~30重量%の濃度で溶解した溶液と、該ポリスチレンのスチレン単位1モルに対して2.0~4.5モルの臭素または臭素化塩素とをルイス酸触媒の存在下混合し、臭素化反応を行うことを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項2】 ルイス酸触媒が、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよび三塩化銅からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物およびかかる化合物100重量部に対して、金属アルミニウム0~100重量部からなり、且つ孔径3.2μmのあるいは通過した触媒である請求項1記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項3】 ハロゲン系有機溶媒が、ジクロロメタン、クロロホルム、ブロモホルム、ブロモクロロメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタンまたはブロモエタンである請求項1記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、臭素化ポリスチレンの製造方法に関する。さらに詳しくは、生産性に優れ、臭素含有率が高く色相の良好な臭素化ポリスチレンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 臭素化ポリスチレンは、基本的に2種類の製造方法が開示されている。その一つは、スチレンモノマーを臭素化し、これを重合する方法、他の一つは、ポリスチレンを臭素化する方法である。例えば、前者の例として、ドイツ特許1544694号明細書では、スチレン単量体を臭素化し、引き続いでもらモノマーを重合する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、原料である臭素化スチレン単量体を製造する工程が必要であり、価格が高くなり、また、重合反応そのものが工程上厳密な管理が必要であり、さらに、臭素含有量を増加させることが困難で、難燃剤としての難燃性が未達となる等の欠点があり、好ましい方法とはい難い。

【0003】 一方、後者の例としては幾つか開示されており、例えば特開昭53-60986号公報では、スチレン単量体を重合後、臭素化する方法が示されている。しかしながら、かかる方法は具体的にはスチレン重合生成物の平均分子量が800~8000の範囲であり、得られる臭素化ポリスチレンは、残存モノマーあるいはオリゴマーを含有し、色相や熱安定性が十分でなく、かかる臭素化ポリスチレンを樹脂に練り込み成形する際、金属汚染を生じる等の問題が発生することがある。

29202号公報では、低重合度のポリスチレンの臭素化が開示され、好適には重合度が6~200のものを使用することが具体的に示されており、明細書にその測定方法として浸透圧測定法が記述され、実質的な数平均分子量は400~8000であると考えられる。すなわち、上記公報と同様にスチレンオリゴマーを含んだ分子量のポリスチレンと理解できる。

【0005】 さらに、特開昭54-100492号公報では、ポリスチレンを溶媒に溶解した後、触媒存在下に臭素化する方法において、好適に使用されるポリスチレンの平均分子量は5万~50万の範囲と記述され、具体的には、例えば分子量150,000のポリスチレンを2.5重量%濃度のジクロロメタン溶液で臭素化することが示されている。しかしながら、この場合臭素の添加量が少なく、得られた臭素化ポリスチレンの臭素含有率は61.5%と低いものである。

【0006】 また、米国特許5723549号明細書では、ポリスチレンを溶媒に溶解した後、触媒存在下に臭素化する方法において、ポリスチレンの分子量については、重合平均分子量が500~150万の範囲と記述され、実質的な限定は無いと等しい。具体的には、重合平均分子量300,000のポリスチレンを10重量%濃度の1,2-ジクロロエタン溶液で臭素化を行い、66%以上の高い臭素含有率を有する臭素化ポリスチレンを得ていることが示されている。

【0007】 一方、従来の通常のポリスチレンを使用し、臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを得るに際して、高濃度溶液で臭素化を行うと、反応系がゲル状となり、実質的に高濃度溶液での臭素化反応が困難となり、低濃度溶液で臭素化反応を行う必要があり、生産性が低下するという問題がある。また、溶解状態であっても溶液粘度が非常に上昇すると、臭素の拡散が不十分となり、このために、芳香環への臭素置換以外に、主鎖への置換あるいは不飽和結合の形成などが生起し、かかる臭素化ポリスチレンを樹脂に配合し加熱成形する際に、着色や無機臭素系ガスの発生が起こることとなる。

【0008】 したがって、色相が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを生産性良く製造する方法が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、色相が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを、ゲル化せずに生産性良く製造する方法を提供することを目的とする。本発明者は、上記目的を達成せんとして鋭意検討を重ねた結果、特定の数平均分子量および分子量分布を有するポリスチレンを使用して臭素化反応を行った場合、原料ポリスチレンの溶液濃度が高濃度であってもゲル化が起らず、臭素含有率の高い色相の良好な臭素化ポリ

(3)

特開2000-248018

3

4

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、数平均分子量が10,000～30,000、且つ分子量分布が1.0～3.0のポリスチレンをハロゲン系有機溶媒に11～30重量%の濃度で溶解した溶液と、該ポリスチレンのスチレン骨格単位1モルに対して2.0～4.5モルの臭素または臭素化塩素とをルイス酸触媒の存在下混合し、臭素化反応を行うことを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法が提供される。

【0011】本発明の製造方法で原料として使用されるポリスチレンは、数平均分子量が10,000～30,000、好ましくは11,000～25,000であり、且つその分子量分布が1.0～3.0、好ましくは1.0～2.8のポリスチレンである。かかるポリスチレンは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等各種の方法で合成することができる。ここで、数平均分子量および分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定して求めたものである。

【0012】原料ポリスチレンの数平均分子量が10,000未満であれば、臭素化ポリスチレンの構造が不安定なためか、得られた臭素化ポリスチレンの色相が悪化し、また加熱時のガス発生量が大きくなり好ましくない。数平均分子量が30,000を超えると、反応液の溶液粘度の上昇が極端になり、操作性が低下し、さらにゲル化が起こり、生産性に劣ることとなり好ましくなく、また、ポリスチレンと臭素との均一な状態での反応の進行が妨げられ、目的の臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを得ることが困難となり好ましくない。また、分子量分布が3.0を超えると、低分子量成分または高分子量成分が多く含まれるため、臭素化反応時にゲル化が起こるかあるいは得られた臭素化ポリスチレンの色相が悪化し好ましくない。

【0013】臭素化反応については、通常の芳香族核臭素化の手法が用いられるが、使用する溶媒としては、臭素および触媒に対して不活性であるハロゲン系有機溶媒が用いられる。かかるハロゲン系有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、ブロモホルム、ブロモクロロメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタンおよびブロモエタン等が挙げられ、ジクロロメタンおよび1,2-ジクロロエタンが好ましい。これらの溶媒は単独もしくは2種以上混合して使用できる。触媒を失活させないために、通常反応に用いられる溶媒は無水溶媒であるが、回収溶剤を脱水処理して実質的に無水状態にした溶媒であっても良い。

【0014】ポリスチレンの数平均分子量および分子量分布が影響を与えるのは、上記溶媒に対する溶解度であ

り、それ以上の濃度では、臭素化反応時に反応溶液がゲル状となり、実質的に均一な反応を行うことができない。本発明の製造方法では、臭素化反応時のポリスチレンの溶液濃度は11～30重量%、好ましくは12～28重量%、より好ましくは13～25重量%であり、この範囲の溶液濃度で上記ポリスチレンの臭素化反応を行っても、反応溶液の粘度が適当でゲル化が起こらず反応は均一に起こり、操作性および生産性が良好となる。ポリスチレンの溶液濃度が11重量%未満では臭素化ポリスチレンの生産性が低下し好ましくなく、30重量%を超えると反応溶液の粘度が極端に高くなるかあるいはゲル化が起こり反応が不均一となり好ましくない。

【0015】本発明の製造方法において使用される臭素化剤としては、臭素または塩化臭素が用いられる。これらは上記ハロゲン系有機溶媒に溶解した溶液として用いてもよい。これらの臭素化剤は、ポリスチレンの芳香環への置換反応に使用され、その使用量は原料のポリスチレンのスチレン骨格単位1モルに対して、2.0～4.5モル、好ましくは2.3～4.4モル、より好ましくは2.4～4.2モル、特に好ましくは2.5～4.0モルである。かかる範囲の臭素化剤を使用することにより、所望とする臭素含有率6.5～6.8重量%の臭素化ポリスチレンを得ることができる。かかる臭素化剤を過剰に用いると臭素化反応時にゲル化が起こり易くなり、また得られた生成物も著しく着色し好ましくない。

【0016】ポリスチレン溶液と臭素または塩化臭素を混合する方法としては、特に限定されず、ポリスチレン溶液中に、臭素または塩化臭素を徐々に滴下する方法が、反応が安定して進行し好ましく採用される。

【0017】本発明の製造方法において使用される触媒は通常のルイス酸触媒であり、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよび三塩化鉄からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物およびかかる化合物100重量部に対して、金属アルミニウム0～100重量部からなる触媒が好ましく使用される。なかでも塩化アルミニウムが好ましい。ここで、所望により使用される金属アルミニウムは、反応系の臭素と反応し、実質的には、臭化アルミニウム、塩化臭化アルミニウムあるいは塩化臭化鉄アルミニウム複合体に変性している可能性があり、金属アルミニウムの添加により触媒活性が増加する傾向がある。触媒活性の増加を必要としない場合には、金属アルミニウムを添加することなく反応を進行させてもよい。従って、反応系の状況により、後から金属アルミニウムを添加して、臭素化反応の状態を制御することもできる。かかるルイス酸触媒は、その直径が32μm以下の粉末であることが好ましく、簡便には乾燥空気下において440メッシュ（孔径32μm）のふるいによりふ

(4)

特開2000-248018

5

反応が円滑に行われ、得られた臭素化ポリスチレンの色相が良好となり好ましい。

【0018】本発明の製造方法により得られた臭素化ポリスチレン溶液から、臭素化ポリスチレン固体は公知の方法、例えば温水もしくは沸騰水にかかる溶液を添加することにより得ることができ、この方法は溶媒の回収が同時に見えるので好ましく採用される。

【0019】本発明の製造方法で得られた臭素化ポリスチレンは、色相が良好で熱安定性に優れ、特に高温での処理が必要となるポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂の難燃剤として好適に使用され、色相の良好な難燃性樹脂組成物を付与することができる。

【0020】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種特性の測定は以下の方法で行った。

【0021】(1) 数平均分子量、分子量分布測定
昭和電工(株)社製GPCカラムKF-805Lを備えたHPLC測定装置LC-10A(島津製作所製)を用いてサイズ除外クロマトグラフィーによって数平均分子量M_n、重合平均分子量M_wを測定し、分子量分布はM_w/M_nの式より算出した。測定は溶媒としてTHFを用い、標準ポリスチレンを用い校正した。

【0022】(2) 臭素含有率

試料を密閉容器中で発煙硝酸と加熱し、分解させ、発生する臭化水素酸を硝酸銀にて滴定する方法(カリウス法)を用いて定量分析した。

【0023】(3) 色相(APHA)

得られた臭素化ポリスチレンを0.10g秤量後、50mLの塩化メチレンに溶解し、この溶液の色相をハーゼン色度標準液と比較して測定した。値が小さいほど色相が良いことを示す。

【0024】【実施例1】攪拌装置、還流装置、温度計、滴下漏斗を備えた5Lのガラスプラスコにジクロロメタン1.68L、数平均分子量が20,000、且つ分子量分布が2.5のポリスチレン(PSt1)360g、孔径32μmのふるいを通過した塩化アルミニウム9.7gを加えた後(ポリスチレン溶液濃度は14.0重量%である)、内部温度5~15℃に保つように臭素1.46kg(ステレン骨格単位1モルに対して2.64モル)を1時間かけて滴下した。臭素化反応時にゲル化は起らなかった。滴下終了後40分反応を熱成させ、反応生成物を水洗した後、ジクロロメタン層を温水に滴下し臭素化ポリスチレンの固体を得た。この得られた臭素化ポリスチレンについて分析を行い、その評価結果を表1に示した。臭素化反応時の溶液濃度は14.0重量%であり生産性に優れ、また得られた臭素化ポリス

6

【0025】【実施例2】ジクロロメタンを1.81L使用し、触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径32μmのふるいを通過した三塩化鉄11.8gを用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0026】【実施例3】触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径32μmのふるいを通過した臭化アルミニウム9.8gと孔径32μmのふるいを通過した金属アルミニウム0.98gとの混合物を用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0027】【実施例4】臭素化剤として臭素の代わりに臭素化塩素(BrCl)1.06kg(ステレン骨格単位1モルに対して2.64モル)を用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0028】【実施例5】溶媒としてジクロロエタンの代わりに1,2-ジクロロエタン1.77Lを用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0029】【実施例6】原料ポリスチレンとしてPSt1の代わりに数平均分子量が11,000、且つ分子量分布が2.4のポリスチレン(PSt2)を555g用い(ポリスチレン溶液濃度は20.0重量%である)、孔径32μmのふるいを通過した塩化アルミニウムを15.0g、臭素を2.25kg(ステレン骨格単位1モルに対して2.64モル)用いて実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0030】【実施例7】触媒としてふるい分けをしていない平均粒径40μm(平均粒径はふるい分けによる粒度分布から求めた)の塩化アルミニウムを用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。実施例1で得られた臭素化ポリスチレンに比べ、本実施例で得られた臭素化ポリスチレンのAPHAは僅かに低下し、色相がやや劣るが、高い臭素含有率を有する臭素化ポリスチレンが得られた。これらの評価結果を表1に示した。

【0031】【比較例1】攪拌装置、還流装置、温度計、滴下漏斗を備えた5Lのガラスプラスコにジクロロメタン1.68L、数平均分子量が22,000、且つ分子量分布が3.2のポリスチレン(PSt3)360g、孔径32μmのふるいを通過した塩化アルミニウム9.7gを加えた後(ポリスチレン溶液濃度は14.0重量%である)、内部温度5~15℃に保つように臭素1.46kg(ステレン骨格単位1モルに対して2.6

(5)

特開2000-248018

8

7

【0032】[比較例2] ジクロロメタンを1.81L 使用し、触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径3.2μmのふるいを通過した三塩化鉄11.8gを用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0033】[比較例3] 触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径3.2μmのふるいを通過した臭化アルミニウム9.8gと孔径3.2μmのふるいを通過した金属アルミニウム0.98gとの混合物を用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0034】[比較例4] 臭素化剤として臭素の代わりに臭素化塩素1.06kgを用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0035】[比較例5] 溶媒としてジクロロメタンの代わりに1,2-ジクロロエタン1.77Lを用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0036】[比較例6] 原料ポリスチレンとしてPSt1の代わりに数平均分子量が11,000、且つ分子量分布が2.4のポリスチレン(PSt2)を99.8g用い、孔径3.2μmのふるいを通過した塩化アルミニウム26.9g、臭素4.04kg(ステレン骨格単位1モルに対して2.64モル)を用いて、ポリスチレン溶*

*液濃度31.0重畳%のジクロロメタン溶液で実施例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0037】[比較例7] 原料ポリスチレンとしてPSt1の代わりに数平均分子量が6,000、且つ分子量分布が2.2のポリスチレン(PSt4)を55.5g用い(ポリスチレン溶液濃度は20.0重畳%である)、孔径3.2μmのふるいを通過した塩化アルミニウムを14.9g、臭素を2.25kg(ステレン骨格単位1モルに対して2.64モル)用いて実施例1と同様の方法で臭素化反応を行ったところ、ゲル化は起こらず、臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンは高い臭素含有率を有するものであったが、APHAが30となり、色相が悪化した。これらの評価結果は表2に示した。

【0038】[比較例8] 原料ポリスチレンとしてPSt1の代わりに数平均分子量が140,000、且つ分子量分布が3.5のポリスチレン(PSt5)を30.3g用い(ポリスチレン溶液濃度は12.0重畳%である)、孔径3.2μmのふるいを通過した塩化アルミニウムを8.2g、臭素を1.23kg(ステレン骨格単位1モルに対して2.64モル)用いて実施例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0039】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
原料ポリスチレン	No.	PSt1	PSt1	PSt1	PSt1	PSt1	PSt2	PSt1
	数平均分子量	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	11,000	20,000
	分子量分布	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.5
臭素化反応条件	触媒	AlCl3	FeCl3	AlBr3+AlI ₃ (10:1重量比)	AlCl3	AlCl3	AlCl3	AlCl3
	触媒ふるい分け	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし
	臭素化剤	Br2	Br2	Br2	BrCl	Br2	Br2	Br2
	溶媒	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	1,2-ジクロロエタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン
	臭素化反応時の溶液濃度(重量%)	14.9	13.0	14.0	14.0	14.0	20.8	14.0
	臭素化反応時の溶液のゲル化	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし
得られた臭素化ポリスチレン	臭素含有率(重量%)	67.5	67.4	67.5	67.5	67.5	67.5	67.4
	APHA	10	15	15	15	15	15	20

【0040】

40 【表2】

(6)

特開2000-248018

9

10

原料ポリスチレン	Ra.	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
		PSt3	PSt3	PSt3	PSt3	PSt3	PSt2	PSt4	PSt5
		数平均分子量	22,000	22,000	22,000	22,000	11,000	6,000	140,000
臭素化反応条件	分子量分布	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.4	2.2	3.5
	触媒	AIC13	FeCl3	AIBr3 Al(10:1) 重量比	AIC13	AIC13	AIC13	AIC13	AIC13
	触媒ふるい分け	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	臭素化剤	Br2	Br2	Br2	BrCl	Br2	Br2	Br2	Br2
	溶媒	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	1,2-ジクロロエタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン
	臭素化反応時の溶媒濃度(%)	14.0	13.0	14.0	14.0	14.0	11.0	20.0	12.0
	臭素化反応時の溶媒のゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化なし	ゲル化	
	得られた臭素化ポリスチレン	-	-	-	-	-	-	67.4	-
得られた臭素化ポリスチレン	臭素含有率(重量%)	-	-	-	-	-	-	30	-
	APHA	-	-	-	-	-	-	-	-

【0041】

【発明の効果】本発明は、色相が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを生産性良く製造する方法であつ

て、得られた臭素化ポリスチレンは樹脂用の高性能な難燃剤として好適に使用され、その奏する工業的効果は格別である。

20